REQ.NO.4-9123

Préparation et Caractérisation de zéolithes de la famille des pentasil

Rapport final présenté

à Madame Vincenza Allengher

CANMET, Energy Research Laboratories

Energy, Mines and Resources Canada

par

S. KALIAGUINE et A. MAHAY

Département de Génie chimique

Université Laval

Septembre 1984

Contrat DSS N° OSV84-00067

18 pp

FEB 27 1985

MICROMEDIA

SOMMAIRE

Page

- Description de la méthode de synthèse 1

  Réactifs utilisés 2

  Préparation du gel alumino-sil[illegible]e 3

  Activation de la zéolithe 5

- Résultats de la synthèse 6

  Analyse par diffraction des rayons-X 8

  Analyse par microscope électronique à balayage 12

  Analyse par PIXGE 17

Appendice 1. Spectres de diffraction des rayons-X .....

Appendice 2. Spectres DRX détaillés .....

Appendice 3. Article sur la méthode PIXGE .....

Appendice 4. Spectres PIXGE .....

Le présent rapport fait état des résultats obtenus dans le cadre du projet: "Préparation et caractérisation de zéolithes de la famille Pentasil".

Il comprend, comme stipulé par la formulation des tâches, une description détaillée de la préparation des zéolithes ainsi que les résultats et l'interprétation pour chaque lot des analyses suivantes: diffraction des rayons-X, analyse élémentaire PIXE-PIGE et microscopie électronique à balayage. Le travail a été exécuté par M. André Doucet, étudiant d'été sous la direction de M. Arnaud Mahay, étudiant au 3e cycle.

La composition des zéolites synthétisées est formulée de la façon suivante:

1/ pour la forme dite précurseur:

$(Na^+, TPA^+) - (AlO_2)(SiO_2)_n, \alpha H_2O;$

2/ pour la forme dite active ou acide:

$H(AlO_2)(SiO_2)_n, \alpha H_2O.$

Description de la méthode de synthèse

La méthode de synthèse utilisée a été mise au point par Z. Gabelica et al. [1], et désignée comme la méthode B'.

Le milieu de réaction a la composition molaire typique suivante:

SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	H_2SO_4	TPABr	NaCl	H_2O
96.5	28.8	x	17.3	8.9	47.1	1,888

Selon le rapport molaire Si/Al désiré pour le produit final, la quantité x d'Al_2O_3 est choisie grâce à une courbe de calibration $(Si/Al)_{pdt}$, en fonction de $(Si/Al)_{react.}$ établie dans notre laboratoire pour la méthode B'.

A- Réactifs utilisés

La source de silice (SiO_2) est constituée par du silicate de sodium, communément appelé "Waterglass" fourni par la compagnie Lawrason, de Québec, sous le nom de "silicate soda" brand Q. Sa composition pondérale déterminée par absorption atomique est de:

(28.9% SiO_2, 7.1% Na_2O, 64% H_2O).

- la source d'aluminium est du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O de la compagnie Anachemia.

- la base organique: le bromure de tetrapropylammonium (TPABr) de pureté 98% provient de la compagnie Aldrich.

- le chlorure de sodium (Na Cl), réactif ACS provient de la compagnie Anachemia.

- l'acide sulfurique (H_2SO_4) de pureté 95-98%, réactif ACS est de la compagnie Fischer.

B- Préparation du gel alumino-silicique

La procédure suivie comporte les étapes suivantes:

pour une base de 100 g de silicate de Na:

1/ préparation d'une solution (A) (basique) de 100 g de silicate de Na dans 50 ml d'eau;

2/ préparation d'une solution acide (B) en mélangeant dans l'ordre suivant, $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O (quantité variable calculable à partir des résultats du tableau 1), 50 ml H_2O, 8.5 g de H_2SO_4 (on laisse refroidir) et 12 g de TPABr;

3/ préparation d'une solution (C) de NaCl dans 50 ml H_2O;

4/ on verse lentement et simultanément les deux solutions (A) et (B) dans la solution (C) tout en agitant suffisamment pour homogénéiser et tout en maintenant le pH entre les valeurs 2 et 4.

On procède ainsi jusqu'à épuisement de la solution acide (B). A ce moment, à peu près la moitié de la solution (A) a été utilisée;

5/ on laisse réagir pendant environ 2 heures sous agitation;

6/ on verse ensuite lentement le reste de la solution (A), le pH s'élevant alors jusqu'à une valeur comprise entre 9 et 10;

7/ une fois la solution (A) épuisée, on laisse réagir pendant deux heures;

8/ on verse le mélange réactionnel dans des autoclaves en acier inoxydable munies d'un revêtement interne en Teflon;

9/ on place les autoclaves dans une étuve à 140°C;

10/ on agite manuellement 3 fois par jour, les nuits étant exclues.

L'autoclave est maintenue à 140°C pendant 6 à 7 jours, période suffisante en général pour que la cristallisation du gel soit complète. Celle-ci se manifeste notamment par le dépôt du produit cristallisé au fond de l'autoclave, laissant un liquide clair surnageant.

C- Lavage du précurseur

Le lavage s'effectue par centrifugation dans une centrifugeuse à panier de marque IEC CS Compact Centrifuge, à l'aide d'eau distillée. L'intérieur du panier est tapissé d'une double couche de papier filtre Whatman 542. Le contenu des autoclaves est versé lentement dans le panier, celui-ci tournant à environ 4000 tr/min, de façon à avoir un gâteau de zéolithe uniforme. On ajuste ensuite le débit d'eau distillée de façon à maintenir une couche d'eau en permanence par dessus le gâteau.

On laisse s'écouler l'eau jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage avoisine celui de l'eau distillée.

Pour 100 g de zéolithe, il faut environ 20 gallons d'eau distillée et l'opération de lavage dure de 8 à 10 heures. Une fois lavée, on met le panier à sécher à 130-140°C à l'étuve, une nuit ($\sim$ 12-13 hr). Finalement, on décolle le gâteau de zéolithe séché, du papier filtre et on pulvérise celui-ci par broyage. On a alors la forme "précurseur" de la zéolite.

Activation de la zéolithe

Celle-ci a lieu en 3 étapes:

1/ Calcination du précurseur. La calcination du précurseur est effectuée dans un four sous air statique à 500-530°C afin d'éliminer la base organique TPABr qui obstrue les pores de la zéolithe. De cette façon on libère les canaux et l'échange des ions Na^+ est alors possible. Notons que le précurseur est placé dans le four à température ambiante afin d'éviter tout choc thermique et une décomposition partielle du réseau cristallin. Le four est alors chauffé lentement jusqu'à 500°C (environ 6 heures) et maintenu à cette température pendant 12 à 15 heures.

La décomposition sous air de la base organique dans la zéolithe commence vers 360°C et se termine vers 425°C[2]. Une fois la calcination terminée, on arrête le chauffage et on laisse refroidir dans le four jusqu'à la température ambiante.

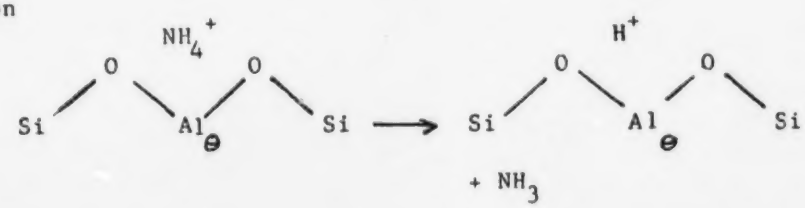
2/ Echange ionique Na^+/NH_4^+. Il s'agit ici de substituer les contre-ions Na^+ inclus dans la zéolithe par des ions ammonium NH_4^+. Pour cela on procède à 3 échanges successifs en contactant la zéolithe avec une solution 1 M de nitrate d'ammonium $NH_4^+ NO_3^-$ à environ 80°C. La proportion est de 50 à 100 ml de solution par g de zéolithe. Pour 180 g de zéolithe (production typique de précurseur), on utilise 10 litres de solution pour chaque échange.

L'échange avait lieu dans une cuve en Pyrex. Le chauffage était assuré par une plaque chauffante, et l'agitation par un agitateur mécanique.

L'échange terminé, on laisse refroidir à une température inférieure à 40°C puis on procède à un lavage identique à celui du précurseur. Les deux premiers échanges sont suivis d'un lavage succint avec environ 6 à 7 gallons d'eau distillée. Le dernier lavage a lieu avec 20 à 25 gallons d'eau distillée.

L'analyse des zéolithes montre que ces 3 échanges et le dernier lavage sont suffisants pour éliminer tout le sodium.

3/ Calcination de la forme NH_4^+. La dernière étape consiste en une calcination identique à celle de la première étape de l'activation. Ainsi les ions NH_4^+ sont convertis et remplacés par des protons H^+ selon la réaction



On a alors la forme active de la zéolithe:H-ZSM5.

Résultats de la synthèse

- La tâche 1 prévoit la synthèse de quatre lots de 100 g de zéolithe de type ZSM5, avec des rapports Si/Al visés de l'ordre de 30, 60, 90 et 200 respectivement.

- Les quatre préparations ont eu lieu dans deux autoclaves en acier avec revêtement interne en Teflon pouvant contenir chacune 900 ml de mélange réactionnel (gel alumino-silicique).

- Les quantités de réactifs utilisées sont précisées au tableau 1. On y trouve aussi le temps de réaction et les rapports molaires Si/Al des produits obtenus après activation.

- Les masses indiquées sont celles des lots stabilisés dans les conditions ambiantes. Ceci signifie que les échantillons contiennent une certaine quantité d'eau adsorbée croissante avec la teneur en aluminium et pouvant représenter jusqu'à 10% en poids[3,4,5].

Tableau 1. Masses en grammes des réactifs utilisés pour chaque synthèse et valeurs des rapports Si/Al dans les réactifs et dans la zéolithe produite.

	ADZ-37	ADZ-39	ADZ-43	ADZ-41
$m_{silicate}$	902.3	666.2	666.0	666.
$m_{Al_2(SO_4)_3,\ 18\ H_2O}$	29.43	11.85	7.35	2.87
m_{NaCl}	122.50	90.6	90.6	90.6
$m_{H_2SO_4}$	76.52	56.6	56.8	56.6
m_{TPABr}	108.07	80.0	80.0	80.0
m_{H_2O}	1361.7	996.4	998.9	1001.9
$Si/Al_{réact.}$ mol.	49.1	90.0	145.0	371.5
temps (hr)	156.	183.	183.	160.
m (g) obtenu après act.	115.	140.	140.	138.
Si/Al mol.	29.6	54	84	172

Caractérisation des zéolithes

1/ Analyse par diffraction des Rayons-X (DRX)

Celle-ci nous permet:

- d'identifier le produit comme étant la phase ZSM5;
- de détecter la présence de phases amorphes ou cristallines autres que ZSM5 en quantité non-négligeable;
- d'évaluer la teneur en ZSM5 du produit.

Les spectres de DRX ont été enregistrés sur un appareil Phillips muni de la génératrice PW1010 et du gononiomètre PW1050. La raie Kα du cuivre [1,5418Å] est utilisée.

Les échantillons analysés sont sous leur forme activée.

A. Identification

Les spectres donnés en Appendice A sont pris à une vitesse rapide de défilement de l'angle de diffraction (2° 2θ/min). Ils sont comparés à celui de la forme activée d'un échantillon synthétisé dans le laboratoire du Dr Z. Gabelica aux Facultés Universitaires de Namur, Belgique. Celui-ci a été synthétisé selon la même méthode que les 4 lots analysés et possède un rapport Si/Al de 22. Il est certifié pur à 100%. On utilise aussi les données de la littérature [3,6,7,12]. Le tableau 2 reproduit les raies données dans la littérature pour la forme précurseur (Na, TPA ZSM5). Tous les pics correspondants se retrouvent dans les spectres de la forme acide (HZSM5), seuls les rapports d'intensité étant modifiés. Les intensités relatives dans les spectres donnés en annexe sont en parfait accord avec celles obtenues par Gabelica pour la forme HZSM5.

Tableau 2. Paramètres de réseau pour la forme Na - TPA - ZSM5 [7].

d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
11.35	29	5.77	10	4.04	11
10.13	22	5.63	11	3.88	100
9.07	8	5.42	5	3.76	52
7.54	10	5.20	6	3.68	51
7.16	7	5.05	8	3.50	10
6.79	8	4.65	9	3.46	13
6.45	11	4.40	12	3.34	13
6.08	13	4.30	13	3.28	8
				3.08	12
		4.12	7	3.01	16

La comparaison des spectres permet d'affirmer l'absence d'une quantité notable de phase amorphe ou d'une autre phase cristalline que la ZSM5.

B. Détermination de la cristallinité ou pureté en ZSM5

Celle-ci se fait en calculant les rapports des sommes des intensités des pics de diffraction à $2\Theta = 23.05°$ [d = 3.86 Å], 23.8° [d = 3.74 Å], 24.25° [d = 3.67 Å].

La référence est la zéolithe de Namur, de pureté 100%. Les spectres utilisés pour ces déterminations (Appendice B) ont été enregistrés à une vitesse plus lente de défilement du papier [0.5° 2θ/min], comparativement aux spectres utilisés pour l'identification. La meilleure résolution ainsi obtenue se traduit par l'apparition de doublets à 2θ = 23.8° et 24.25°, en accord avec les données de la littérature [6,8].

Les résultats de ces mesures sont rapportés au tableau 3. La cristallinité ou pureté en ZSM5 est calculée selon la formule habituellement employée: % ZSM5 = 100 x $[\Sigma I_{ADZ}/\Sigma I_{REF}]$.

On remarque que les valeurs calculées pour la cristallinité des quatre lots préparés sont toutes supérieures à 100%. La conclusion la plus naturelle serait que l'échantillon de référence est le moins pur des 5 échantillons considérés, et que la pureté en ZSM5 augmente quand la teneur en aluminium diminue. De fait, il est généralement admis et nous avons également observé que la vitesse de cristallisation augmente avec le rapport Si/Al, les autres paramètres étant constants [9,10].

Cependant, plusieurs auteurs [6,11] ont rapporté une diminution de l'intensité de certaines raies avec une augmentation de la teneur en Al ou avec certaines modifications de l'état de l'échantillon, comme la nature du contre-ion (Na^+, NH_4^+ ou M^+) ou la teneur en eau.

Tableau 3. Mesures d'intensité de raies de diffraction des rayons-X utilisées pour les déterminations de cristallinité.

Echantillon	Référence	ADZ-37	ADZ-39	ADZ-43	ADZ-41
$I_{2\theta}$					
$I_{23.05}$	226	236	250	250	240
$I_{23.8}$	102	123	134	140	149
$I_{24.25}$	60	59	50	47	48
$100 \Sigma I_{ADZ}/\Sigma I_{REF.}$	100	108	112	113	113
$100(I/I_{REF.})_{24.25^o}$	100	98	83	78	80
Si/Al	22	30	54	84	172

En outre, l'intensité des raies à 24.25° (2θ) augmente avec la teneur en Al, contrairement à celle des deux autres raies généralement utilisées pour la détermination de la cristallinité. Ainsi, si l'on calcule la cristallinité (ou pureté en ZSM5) en utilisant uniquement la raie à 24.25° (2θ), on obtient les valeurs de $(I/I_{ref.})_{24.25} \times 100$ données au tableau. Ces valeurs diminuent avec une augmentation du rapport (Si/Al). On obtiendrait donc une variation en sens inverse. On peut cependant remarquer que la forme du doublet correspondant à la raie à 24.25° est également influencée par le rapport Si/Al.

On voit donc que la détermination précise de la cristallinité à l'aide des raies de diffraction n'est pas chose facile. On peut dire cependant que la cristallinité des quatre lots synthétisés est sûrement très voisine de 100%.

Si on admet que la cristallinité ne peut pas diminuer avec une augmentation du rapport Si/Al, nos résultats supérieurs à 100% pourraient indiquer que la technique ne serait strictement applicable que si l'échantillon de référence avait la même valeur du rapport Si/Al que l'échantillon mesuré.

Il nous apparaît impossible que les échantillons préparés aient une cristallinité inférieure à 90% compte tenu des mesures présentées au tableau 3 et de l'analyse des microphotographies qui indiquent l'absence d'une phase amorphe.

2/ Analyse par microscopie électronique à balayage

Ces analyses ont été réalisées sur un microscope JEOL Modèle 2553.

La technique de support, assez rudimentaire, consiste à saupoudrer l'échantillon sur un papier collant puis à y déposer un film Au-Pt.

Cette technique résulte en une mauvaise dispersion des particules. Pour cette raison, on ne peut utiliser de forts grossissements pour analyser les détails de surface. Toutefois, il est possible de mesurer la taille des particules et de détecter la présence de phase amorphe ou d'autre phase que la ZSM5.

Des micrographies prises à divers grossissements sont regroupées aux figures 1 à 4. La longueur du trait représente 10 μm.

L'apparence et la distribution de taille de particule sont similaires à celles rapportées par Gabelica et al.[1], ou d'autres auteurs [12,13]. Les particules ont la forme d'agrégats cristallins sphériques. On peut distinguer une distribution bimodale avec des particules detailles de 5 à 8 µm d'une part, et de 1 µm d'autre part. La présence de phase amorphe ou autre n'apparaît pas de façon flagrante. Pour cela, on peut se référer à [14], où Gabelica et al. montrent par SEM la disparition de phase amorphe au cours de la cristallisation.

Dans certains cas (ADZ-37), on observe nettement la présence de macles à la surface des agrégats, signe d'une cristallinité élevée.

En comparant les microphotographies des figures 1 à 4, on peut noter une certaine tendance à la diminution de la taille des particules avec l'augmentation du rapport Si/Al,

Analyse par "Proton Induced Gamma and X-Ray Emissions"

Les analyses ont été effectuées au laboratoire Van de Graaf de l'Université laval. Les détails concernant l'appareillage, les conditions d'analyse et les méthodes de calculs sont décrites dans la copie d'article soumis donnée en appendice.

Indiquons simplement que les analyses ont été réalisées avec un faisceau de protons d'énergie 4.0 MeV. Les standards utilisés étaient des zéolithes de type pentasil synthétisées à l'Université Laval et analysées plusieurs fois, des mélanges mécaniques, des zéolithes Na-X, Na-Y de la compagnie Strem Chem., ainsi que des standards fournis par le laboratoire central du Ministère des Transports du Québec et désignés par G-M et G-H-N.

Les spectres de rayons-X et de rayons γ obtenus pour les quatre lots synthétisés sont donnés en annexe. On trouvera également un spectre correspondant au précurseur du lot ADZ37. Les résultats sont rapportés au tableau 4. Les principales remarques sont:

- l'échange et l'activation des échantillons sont efficaces, le sodium n'étant pas détecté dans les formes activées des différentes zéolithes;

- le spectre de RX révèle que les seules impuretés présentes sont du fer et du Zr à un niveau de 200 ppm au moins;

- dans le cas de l'échantillon ADZ37, l'activation s'accompagne d'une diminution du rapport Si/Al. Le long séjour en suspension des échantillons lors des 3 échanges d'ions pourrait favoriser la mise en solution des silicates résiduels adhérant sur les particules de ZSM5, faisant baisser ainsi la teneur en Si.

Tableau 4. Compilation des résultats de l'analyse PIXGE pour les 4 lots ainsi que pour le précurseur du lot ADZ-37.

Echantillon	ADZ-37 prec.	ADZ-37 act.	ADZ-39	ADZ-43	ADZ-41
Energie faisceau MeV	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Charge accumulée μC	2.0	4.0	4.0	6.0	64.0
% Si pds	45.04	45.25	45.91	46.21	46.48
% Al pds	1.25	1.47	0.82	0.53	0.26
% Na pds	0.96	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
Si/Al	31.6	29.6	53.8	83.8	171.7
Al/Na	1.1	-	-	-	-
Fe ppm	-	170	100	107	105
Zr ppm	-	250	240	230	245

Bibliographie

[1] Gabelica, Z., Blom, N., Derouane, E.G., Applied Catal. (1983), 5, 227.

[2] Gabelica, Z., Gilson, J.P., Nagy, J.B., Derouane, E.G., Calorim. anal. therm. (1983), 14, 360.

[3] Argauer, R.J., Landolt, G.R., U.S.P. 3,702,886.

[4] Olson, D.H., Haag, W.O., Lago, R.M., J. Catal. (1980), 61, 390.

[5] Nakamoto, H., Takahashi, H., Zeolites (1982), 2(2), 67.

[6] Wu, E.L., Lawton, S.L., Olson, D.H., Rohrman, Jr., A.C., Kokotailo, G.T., The J. Phys. Chem. (1979), 83 (21), 2777.

[7] Erdem, A., Sand, L.B., J. Catal. (1979), 60, 241.

[8] Gabelica, Z., Derouane, E.G., Blom, N., Appl. Catal. (1983), 5, 109.

[9] Chao, K.J., Tasi, T.S., Chen, M.S., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (1981), 77, 547.

[10] Barrer, R.M., Hydrothermal Chemistry of Zeolites", (1982), ed.: Academic Press.

[11] Howden, M.G., CSIR Report, CENG 413 (South Africa) (1982).

[12] Hughes, A.E., Wilshier, K.G., Sexton, B.A., Smart, P., J. Catal. (1983), 80, 221.

[13] Auroux, A., Dexpert, H., Leclercq, C., Vedrine, J., Appl. Catal. (1983), 6, 95.

[14] Derouane, E.G., Detremmerie, S., Gabelica, Z., Blom, N., Appl. Catal. (1981), 1, 201.

POOR

QUALITY

ORIGINAL